

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-228224

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

(21)Application number : 11-031017

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 09.02.1999

(72)Inventor : KOJIMA YOSHITSUGU

SUZUKI NOBUAKI

ITO AKIO

MATSUMOTO YOSHIAKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive nonaqueous electrolyte secondary battery having a good cycle characteristic, in particular, a good cycle characteristic during use at high temperatures.

SOLUTION: In relation to this nonaqueous electrolyte secondary battery utilizing storage and release of lithium, the battery is so structured that a positive electrode that contains, as a positive electrode active material, a lithium-manganese composite oxide having a spinel structure expressed by a composition formula $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x>0$) and is formed by binding the lithium-manganese composite oxide with a positive electrode binder, and a negative electrode that contains, as a negative electrode active material, a carbon material capable of storing and releasing lithium, and is formed by binding the carbon material with a negative electrode binder are provided, and the capacity ratio of the positive electrode to the negative electrode (saturated capacity of the negative electrode/saturated capacity of the positive electrode) is set equal to or more than 0.8 and less than 1.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-228224
(P2000-228224A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-31017

(22) 出願日 平成11年2月9日 (1999.2.9)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小島 由雅

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安価であり、かつ、サイクル特性、特に高温使用時におけるサイクル特性の良好な非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムの吸蔵・放出を利用した非水電解液二次電池において、組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、該リチウムマンガン複合酸化物を正極結着剤で結着させて形成した正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質とし、該炭素材料を負極結着剤で結着させて形成した負極とを備え、かつ、前記正極と前記負極との容量比 (前記負極の飽和容量/前記正極の飽和容量) は 0.8 以上 1.0 未満となるように構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、該リチウムマンガン複合酸化物を正極結着剤で結着させて形成した正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質とし、該炭素材料を負極結着剤で結着させて形成した負極とを備えてなる非水電解液二次電池であって、

前記正極と前記負極との容量比（前記負極の飽和容量／前記正極の飽和容量）は 0.8 以上 1.0 未満となるように構成されたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 前記リチウムマンガン複合酸化物を表す組成式の前記 x の値は、0.1 以上 0.15 以下である請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記負極結着剤は、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダである請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記負極における前記複合バインダの量は、該複合バインダと前記炭素材料との合計を 100 wt % とした場合の 1 wt % 以上 8 wt % 以下である請求項 3 に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・放出現象を利用した非水電解液二次電池、特に、安価でかつサイクル特性の良好な非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話、パソコン等の小型化に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が必要とされ、通信機器、情報関連機器の分野では、リチウム二次電池が広く普及するに至っている。また、資源問題、環境問題から、自動車の分野でも電気自動車に対する要望が高まり、安価であってかつ容量が大きく、サイクル特性が良好なリチウム二次電池の開発が急がれている。

【0003】 現在、リチウム二次電池の正極活物質には、4V 級の二次電池を構成できるものとして、規則配列層状岩塩構造の $LiCoO_2$ が採用されるに至っている。 $LiCoO_2$ は、合成が容易でかつ取り扱いも比較的容易であることに加え、充放電サイクル特性において優れることから、 $LiCoO_2$ を正極活物質に使用する二次電池が主流となっている。

【0004】 ところが、コバルトの資源量が少ないため、 $LiCoO_2$ を正極活物質に使用した二次電池では、自動車用電池をにらんだ将来の量産化、大型化に対応しにくく、また価格的にも極めて高価なものにならざるを得ない。そこでコバルトに代えて、比較的資源が豊富でありかつ安価なマンガンを構成元素として含む、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に採用する試み

がされている。

【0005】 リチウムマンガン複合酸化物で最も安定しているのは、組成式 $LiMn_2O_4$ で表されるスピネル構造のものである。このスピネル構造の $LiMn_2O_4$ は、正極活物質として、4V 級のリチウム二次電池を構成することができるものの、繰り返される充放電によって容量の劣化が大きく、サイクル特性、特に高温でのサイクル特性に難点があった。

【0006】 スピネル構造 $LiMn_2O_4$ を正極活物質としたリチウム二次電池のサイクル特性を向上させる試みとして、特開平 7-282798 号公報等に示すように、 $LiMn_2O_4$ のスピネル結晶のマンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換するものが提案されている。ところが、この技術を用いても、実用的に満足するサイクル特性の二次電池を得ることは困難で、特に、高温下での充放電サイクルに伴う容量劣化は、依然大きいものとなっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池のサイクル劣化の一因は、繰り返される充放電により、リチウムがリチウムマンガン複合酸化物への吸蔵・リチウムマンガン複合酸化物からの放出を繰り返すことで、このリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造が崩壊していくことにある。

【0008】 本発明者は、電池の容量をある程度犠牲にしても、吸蔵・放出されて充放電に寄与するリチウム量を抑制することで、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造の崩壊を防止し、総合的に実用的なリチウム二次構成できることを見出した。本発明は、この知見に基づいたものであり、 $LiMn_2O_4$ のスピネル結晶のマンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換して結晶構造を安定化させるという上記技術に加え、電池を構成した場合に充放電に寄与するリチウムを制限することで、正極活物質となるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物のさらなる安定化を図ることを目的とし、安価であり、かつ、サイクル特性、特に高温使用時におけるサイクル特性の良好な非水電解液二次電池を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水電解液二次電池は、組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、該リチウムマンガン複合酸化物を正極結着剤で結着させて形成した正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質とし、該炭素材料を負極結着剤で結着させて形成した負極とを備えてなる非水電解液二次電池であって、前記正極と前記負極との容量比（前記負極の飽和容量／前記正極の飽和容量）は 0.8 以上 1.0 未満となるように構成されたことを特徴とする。

【0010】二次電池の容量は、一般的に、正極飽和容量と負極飽和容量とのうち、小さい方の容量によって決定される。通常の非水電解液二次電池では、活物質の利用効率を考慮し、正極飽和容量と負極飽和容量とを同じ値に設定するか、または、負極表面への金属リチウムのデンドライトの析出を防止すべく、負極飽和容量を正極飽和容量に比較して大きく設定される。この場合、正極活物質となるリチウムマンガン複合酸化物に予め存在するリチウムに対し、充放電に伴って吸蔵・放出されるリチウムの割合は大きく（リチウム利用率が高く）、二次電池の初期容量は大きくなるものの、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造の崩壊が進行し、サイクル特性は良好とならない。

【0011】本発明の非水電解液二次電池は、負極飽和容量を正極飽和容量より小さくなるように構成した二次電池であり、電池容量は、負極飽和容量によって決定されることになる。したがって、初期電池容量の点では若干劣るものの、充放電に伴って正極活物質であるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物に吸蔵・放出されるリチウムの量が制限されるため、このリチウムマンガン酸化物の結晶構造の崩壊を抑制することができ電池のサイクル特性を良好なものとすることができるものである。

【0012】さらに、上述したように、正極活物質として、マンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換した組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を用いるため、このリチウムマンガン酸化物の結晶構造の安定性と相俟って、本非水電解液二次電池はよりサイクル特性の良好な二次電池となる。

【0013】ここで、正極飽和容量とは、通常の充放電において可逆的にその正極中に吸蔵・放出できるリチウム量に相当する電気量を意味する。正極単位量あたりの飽和容量は、正極活物質の種類、正極単位量中の正極活物質の存在割合等によって決定され、その正極固有の値となる。したがって、正極単位量あたりの飽和容量を求め、実際の電池を構成するための正極量を乗じることによって、その電池の正極飽和容量とすることができる。本発明の非水電解液二次電池においては、実際に電池を構成する正極と同じものを所定量用いて電極を作製し、対極に金属リチウムを用いた電気化学セルを構成させ、20℃の温度下、上限電圧 4.3V～下限電圧 3.5V の間で、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流で充放電させることによって求めた電気量の値を上記所定量で除して、正極単位量あたりの飽和容量とする。

【0014】また、負極飽和容量とは、正極飽和容量と同様、通常の充放電において可逆的にその負極中に吸蔵・放出できるリチウム量に相当する電気量を意味する。負極単位量あたりの飽和容量は、正極同様、負極活物質の種類、負極単位量中の負極活物質の存在割合等によ

て決定され、その負極固有の値となる。したがって、負極単位量あたりの飽和容量を求め、実際の電池を構成するための負極量を乗じることによって、その電池の負極飽和容量とすることができる。本発明の非水電解液二次電池においては、正極同様、実際に電池を構成する負極と同じものを所定量用いて電極を作製し、対極に金属リチウムを用いた電気化学セルを構成させ、20℃の温度下、上限電圧 1.5V～下限電圧 0V の間で、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流で充放電させることによって求めた電気量の値を上記所定量で除して、負極単位量あたりの飽和容量とする。

【0015】本発明の非水電解液二次電池では、正負極容量比、つまり正極と前記負極との容量比（負極飽和容量／正極飽和容量）を 0.8 以上 1.0 未満となるように電池を構成する。正負極容量比が 1 以上のものは、上述したように、リチウム利用率が高すぎて電池のサイクル特性、特に高温下のサイクル特性が良好ではない。また、負極容量を小さくしすぎて、正負極容量比が 0.8 未満になるとかえってサイクル特性が低下する現象が発生する。これは、繰り返される充放電に伴い、負極表面に金属リチウムが析出するためと考えられる。一般に、正負極容量比が 1.0 未満になるように電池を構成すると、負極表面へのデンドライトの析出が問題とされるが、本非水電解液二次電池において適性範囲とされる正負極容量比 0.8 以上 1.0 未満の場合、後に詳しく説明する実施例として行った充放電サイクル試験後においてもデンドライトの析出は認められていない。

【0016】本発明の非水電解液二次電池では、正極活物質に組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を用いるが、サイクル特性と電池容量とのバランスをより適正なものとするため、マンガン原子サイトのリチウム原子による置換割合、つまり組成式における x の値を 0.1 以上 0.15 以下とすることもできる。また、よりサイクル特性を向上させるためおよび電池をより安価に製造するため、負極結着剤に、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダを用いることができ、さらに、サイクル特性と電池容量とのバランスをとるため、この複合バインダの量を、複合バインダと炭素材料との合計を 100wt% とした場合の 1wt% 以上 8wt% 以下とすることができる。後の実施形態で詳しく説明するが、これらの手段を併用することで、本発明の非水電解液二次電池は、さらに実用的に満足できる特性を有する二次電池となる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とした正極と、炭素材料を負極活物質とした負極とを主要構成要素とし、この正極および負極、この正極および負極との間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を電池ケースに

組付けることによって構成することができる。

【0018】正極は、正極活物質であるリチウムマンガ
ン複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、
適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたもの
を、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布乾燥
し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成す
ることができる。正極活物質となるリチウムマンガ複
合酸化物は、本発明の非水電解液二次電池では、結晶構
造が比較的安定しているということからスピネル構造の
ものを用いる。さらにこのスピネル構造のものうち、
二次電池を構成した場合にサイクル特性が向上するとい
う理由から、マンガ原子のサイトの一部をリチウム原子
で置換した組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表
されるものを使用する。

【0019】リチウム原子によるマンガサイトの置換
効果は、二次電池が満充電の状態でも、正極活物質中に
リチウム原子が残存することから、結晶構造がより安定
化するというものである。したがって、置換割合（上記
組成式中の x の値）が大きいほうがサイクル特性につ
いては良好なものとなる。ところが、リチウムの置換割
合が大きすぎると、マンガ原子の価数が上がり 3 価のマ
ンガ原子数が減るために、充放電可能なリチウム原子
数が著しく減少するという理由から、放電容量自体が小
さくなるため好ましくない。そこで、放電容量とサイク
ル特性とが両立するという観点から、置換割合 x は、
0.1 以上 0.15 以下とすることが望ましい。

【0020】なお、組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表され
るリチウムマンガ複合酸化物は、陽イオンを欠損して
結晶を構成する場合もあり、これを正極活物質に用いる
ことも可能である。したがって、本明細書中でいう $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ は、製造の工程において不可避免的に生じ
る陽イオン欠損状態の結晶構造のもの、つまり、組成式
 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.5$) で表されるも
のをも含むことを意味する。

【0021】マンガサイトをリチウム原子で置換した
スピネル構造 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ は、固相反応法、スプ
レードライ法（噴霧燃焼法）、溶融含浸法等によって製
造することができる。例えば、固相反応法による場合
は、原料として電解二酸化マンガ粉末と炭酸リチウム
を混合した後、大気中あるいは酸素中で、800～900℃
で焼成し、徐冷する。ここで炭酸リチウムに対する
二酸化マンガのモル比 (MnO_2/Li_2CO_3) を 4
未満にすることによって、組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で
表されるリチウムマンガ複合酸化物製造することがで
きる。また、スプレードライ法による場合は、原料塩と
して水に溶解する硝酸リチウムと硝酸マンガを用い
る。これらの塩をイオン交換水に溶解してリチウム塩と
マンガ塩を含む混合塩水溶液を作製する。この混合塩
水溶液を液滴状に噴霧し、乾燥させた後、大気中ある
いは酸素中で、800～900℃で焼成し、徐冷する。こ

こで硝酸リチウムに対する硝酸マンガのモル比 (Mn
(NO_3)₂/ $LiNO_3$) を 2 未満とすることによ
って、組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるリチウムマ
ンガ複合酸化物製造することができる。

【0022】正極を形成する際、活物質であるスピネル
構造 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ に混合させる導電材は、正極の
電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラ
ック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素質粉状体の
1 種又は 2 種以上を混合したものを用いることができ
る。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止め
る役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポ
リフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポ
リプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いる
ことができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散さ
せる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有
機溶剤を用いることができる。

【0023】負極は、負極活物質にリチウムを吸蔵・放
出できる炭素材料の粉状体を用い、この炭素材料に結着
剤を混合し、溶剤として水を加えてペースト状にした負
極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥し、必
要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成すること
ができる。リチウムを吸蔵・放出できる炭素材料には、
天然黒鉛、黒鉛化メソフェーズ小球体等の人造黒鉛、フ
ェノール樹脂、フラン樹脂等の有機化合物焼成体、ピッ
チコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコ
ークス類、熱分解炭素等を挙げることができ、これらの 1
種を単独であるいは 2 種以上を混合して用いることが
できる。

【0024】負極活物質である炭素材料を結着させる結
着剤は、正極同様、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素
樹脂を用いることができる。また、活物質、結着剤を分
散させる溶剤として N-メチル-2-ピロリドン等の有
機溶剤を用いることができる。これらのものに代え、負
極においては、結着剤に、水溶性高分子と合成ゴム系ラ
テックス型接着剤とからなる複合バインダを用い、溶剤
として水を用いるのがより望ましい。この複合バインダ
は、負極活物質である炭素材料の脱落等に起因する容量
劣化を抑制することで、サイクル特性の向上に有効であ
るとともに、溶剤として安価な水を用いることができる
ことから、二次電池を安価なものとすることができる。

【0025】使用することのできる水溶性高分子には、
ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリ
アクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の合成高分子
や、セルロースエーテル系の樹脂が挙げられる。これら
の中でもセルロースエーテル系樹脂は、人体に毒性を示
すことはなく、生体系に対しても無害であるという利点
があることから、これを用いるのが望ましい。

【0026】セルロースエーテル系樹脂としては、セル
ロースエーテルまたはそのナトリウム塩、アンモニウム
塩等の塩のいずれか 1 種以上を用いればよい。セルロー

スエーテルとしては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、トリエチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、およびオキシエチルセルロース等のグループから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。なお、これらの物質の中では比較的安価であるという点を考慮すれば、カルボキシメチルセルロースナトリウムを用いるのがより好ましい。

【0027】合成ゴム系ラテックス型接着剤は、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス、変性ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックス等のいずれか1種以上を用いることができる。中でも、集電体との密着性を考慮すれば、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックスを用いるのがより好ましい。

【0028】結着剤となる複合バインダの量は、負極活物質である炭素材料と複合バインダとの合計（負極計）を100wt%とした場合に、1wt%以上8wt%以下とするのが望ましい。これは、複合バインダ量が1wt%未満の場合は、結着力が小さく電池のサイクル特性が、悪いものとなってしまからであり、また、8wt%を超える場合は、負極の抵抗が大きくなり、電池容量が大きく低下してしまうからである。

【0029】なお、適度な増粘効果を有し、通電抵抗が大きくならないという理由から、負極計を100wt%とした場合、水溶性高分子の量は、0.3wt%以上4wt%以下とするのが望ましく、また、良好な結着効果を有し、通電抵抗が大きくならないという理由から、合成ゴム系ラテックス型接着剤の量は、0.5wt%以上4wt%以下とするのが望ましい。

【0030】本発明の非水電解液二次電池では、正負極容量比（負極飽和容量／正極飽和容量）を0.8以上1.0未満となるように、正極および負極を構成させる。正極および負極の飽和容量は、活物質の種類、正極合材および負極合材を塗工して形成される正極合材層および負極合材層の層厚、合材層における活物質の存在割合、つまり活物質、導電材、結着剤の混合比等を変更することによって異なるものとなる。そこで、実際に用いる活物質を使用して作製した正極および負極の数種類のサンプルについて、上記のように、金属リチウムを対極として電気化学セルを構成させて、このサンプルとなる正極および負極の飽和容量を予め測定することを行い、この測定値から、目的とする正極および負極の合材層の塗工厚、活物質配合割合等を決定し、正負極容量比が適正な二次電池を構成させればよい。

【0031】上記のように構成された正極および負極に挟装させるセパレータは、正極と負極とを分離し電解液

を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。非水電解液は、電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものである。リチウム塩は有機溶媒に溶解することによって解離し、リチウムイオンとなって電解液中に存在する。使用できるリチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これらのもののうち2種以上のものを併用することもできる。

【0032】リチウム塩を溶解させる有機溶媒には、非プロトン性の有機溶媒を用いる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガンマブチラクトン、ガンマバレラクトン等が、環状エーテルの例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。これらのもののうちいずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。

【0033】上記電解質となるリチウム塩および有機溶媒は、 HF 等の遊離酸の生成を防止すべく、充分に脱水された状態で混合されるのが好ましく。また、電解液中の電解質濃度は、内部抵抗を小さくするため、少なくとも0.1M以上とするのが好ましく、通常非水電解液二次電池においては、0.2～1.5Mとするのがさらに好ましい。

【0034】以上のものを構成要素とする非水電解液二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型等、種々のものとして行うことができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体に非水電解液を含浸させ、電池ケースに密閉して二次電池が完成させられる。

【0035】

【実施例】上記実施形態に基づき、実際に、組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{-xO}_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造リチウム複合酸化物を正極活物質とした正極と、炭素材料を負極活物質とした負極とを用いて、正負極容量比が0.8以上1.0未満となるように構成した18650型円筒型二次電池を、実施例として作製した。この実施例の

二次電池は、正極活物質である $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の x の値を変更させたもの、負極結着剤の種類および配合量を変更させたものを数種類作製した。

【0036】また、正負極容量比が上記範囲外となる二次電池、マンガン原子サイトをリチウム原子で置換させてない LiMn_2O_4 を正極活物質とする二次電池を比較例として作製した。この比較例の二次電池についても、負極結着剤の種類および配合量を変更させたものを数種類作製した。そして、これらの実施例、比較例の二次電池のサイクル特性を調査することにより、本発明の非水電解液二次電池が良好なサイクル特性を示すことを確認した。以下に、実施例、比較例の二次電池の作製、サイクル特性の評価を示す。

【0037】〈実施例1〉本実施例の二次電池は、組成式 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ および $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、正負極容量比が 0.8 以上 1.0 未満となるように構成した 18650 型円筒型二次電池である。製造した二次電池の構成を、図 1 に示す。二次電池は、正極 10 と負極 20 とをセパレータ 30 を介して捲回し、円筒ロール状の電極体 40 を形成している。電極体 40 は電池缶 50 に挿設され、電池缶 50 は蓋 60 を被せられて密閉されている。

【0038】正極 10 の活物質として用いた $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ および $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ は、固相反応法に従い、炭酸リチウムと電解二酸化マンガンをモル比 ($\text{MnO}_2/\text{Li}_2\text{CO}_3$) で所定割合となるように混合した後、酸素気流 ($2\text{L}/\text{min}$) 中、 850°C で 12 時間焼成することによって得た。

【0039】正極 10 の作製では、まず、上記それぞれのリチウムマンガン複合酸化物を活物質として、この活物質 344 重量部に、導電材として天然黒鉛 40 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) の粉末を N -メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解した溶液 206 重量部 (うち PVDF は 16 重量部) を混合し、ペースト状の正極合材を得た。この正極合材を、塗工機を用いて、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に塗布、乾燥後、プレスして、シート状の正極 10 を作製した。シート状の正極 10 の大きさは、幅 54mm、長さ 500mm とし、正極合材層の厚さは、予備的に行っておいた飽和容量測定に基づき、 $98\mu\text{m}\sim 138\mu\text{m}$ の間の所定厚とした。なお正極 10 の端部には集電用リード 11 を抵抗溶接にて付設した。

【0040】負極 20 は、活物質として黒鉛化メソフェーズ小球体 (MCMB-6-28: 大阪ガスケミカル製: 平均粒径 $6\mu\text{m}$) を用い、結着剤として、正極 10 と同様、結着剤として PVDF を、活物質、結着剤を分散させる溶剤として NMP を用いて作製した。まず、この MCMB に PVDF を混合し NMP に分散させてペー

スト状の負極合材を得た。次いで、この負極合材を、塗工機を用いて、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔集電体の両面に塗布、乾燥後、プレスして、シート状の負極 20 を作製した。シート状の負極 20 の大きさは、幅 56mm、長さ 520mm とし、負極合材層の厚さは、正極同様、予備的に行っておいた飽和容量測定に基づき、 $53\mu\text{m}\sim 62\mu\text{m}$ の間の所定厚とした。なお負極 20 の端部には集電用リード 21 を抵抗溶接にて付設した。なお、負極 20 は、結着剤である PVDF の混合割合を変更した 2 種類のものを作製した。それぞれの負極 20 における PVDF の混合割合は、負極計 (活物質 (MCMB) と結着剤 (PVDF) との固形分合計) を $100\text{wt}\%$ とした場合の、 $5\text{wt}\%$ 、 $6\text{wt}\%$ とした。

【0041】正極 10 の飽和容量および負極 20 の飽和容量は、以下のように求めた。まず上記正極合材および負極合材を、集電体の片面にのみ塗工して合材層を形成させたものを、直径 $15\text{mm}\phi$ の円盤状に打ち抜きサンプルとなる電極を作製した。このサンプル電極に金属リチウム極を対向させて電気化学セルを構成し、 20°C の温度下、正極の場合は上限電圧 $4.3\text{V}\sim$ 下限電圧 3.5V の間で、負極の場合は上限電圧 $1.5\text{V}\sim$ 下限電圧 0V の間で、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充放電させることによって正極および負極のサンプルあたりの飽和容量を求めた。実際の正極 10 および負極 20 の電極面積を勘案して、正極 10 および負極 20 の飽和容量とした。

【0042】セパレータ 30 に、ポリエチレンの微多孔質膜を用い。上記正極 10 と負極 20 とをそれぞれ 1 種類ずつ組み合わせ、これらの間にセパレータ 30 を挟装させて捲回し、ロール状の電極体 40 とした。電極体 40 の下面に絶縁体 70 を装着させ、ステンレス製の電池缶 50 に収納し、負極集電用リード 21 を電池缶 50 に抵抗溶接した。次いで、電極体 40 の上面にも絶縁体 70 を装着し、非水電解液を電池缶 50 の内部に注入して電極体 40 に含浸させた。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1:1 に混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1M の濃度で溶解させたものを用いた。周囲にガスケットが組み込まれ中央に正極端子 61 が付設されている蓋 60 を、電池缶 50 に被せ、電池缶 50 の上部開口部をカシメることによって密閉し、円筒型二次電池を完成させた。

【0043】なお、正極活物質に $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用いたものを実施例 1-1 の二次電池とし、以下同様に、 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ を用いたものを実施例 1-2 の二次電池、 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ を用いたものを実施例 1-3 の二次電池とした。完成させた上記実施例 1-1～実施例 1-3 の二次電池に対して、充放電サイクル試験を行い、各二次電池の初期放電容量および容量維持率を求めた。充放電サイクル試験の条件は、電池が使用される環境における実際上の上限と想定される 60°C の

下、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電終止電圧4.2Vまで充電を行い、10分間の休止後、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で放電終止電圧3.0Vまで放電を行って10分間休止させるものを1サイクルとし、100サイクルまで行った。

【0044】充放電サイクル試験によって求めた、各二

*次電池の正極活物質単位重量あたりの初期放電容量（1サイクル目の放電容量）、および100サイクル後の容量維持率（100サイクル目の放電容量／初期放電容量×100%）を下記表1に示す。

【0045】

【表1】

負極結着剤：PVDF

	正極活物質	負極結着剤割合 (wt%)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1-1	$\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$	5	0.97	84.7	76.8
		6	0.86	80.3	79.5
実施例1-2	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	5	0.94	92.8	61.5
		6	0.83	88.9	62.5
実施例1-3	$\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	5	0.93	57.2	83.9
		6	0.86	56.8	85.3

【0046】〈比較例1〉本比較例の二次電池は、正極合材層の層厚と負極合材層の層厚との関係を変更させることにより、正負極容量比を、上記適性範囲外の1.0以上あるいは0.8未満とした二次電池である。合材層の層厚の関係を除いて、電池の構成は実施例1と同じ構成とした。正極活物質に $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用い正負極容量比が1.0以上となる二次電池を比較例1-1の二次電池、 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用い正負極容量比が0.8未満となる二次電池を比較例1-2の二次電池とし、さらに $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ を用い正負極容量比

※が1.0以上となる二次電池を比較例1-3の二次電池、 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ を用い正負極容量比が1.0以上となる二次電池用を比較例1-4の二次電池とした。

【0047】各二次電池対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を下記表2に示す。

【0048】

【表2】

負極結着剤：PVDF

	正極活物質	負極結着剤割合 (wt%)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
比較例1-1	$\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$	5	1.18	90.5	69.1
		6	1.23	90.0	68.0
比較例1-2	$\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$	5	0.64	77.4	7.7
		6	0.73	79.6	28.9
比較例1-3	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	5	1.30	99.6	53.0
		6	1.29	98.4	54.7
比較例1-4	$\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	5	1.33	60.7	80.3
		6	1.42	60.1	81.2

【0049】〈比較例2〉本比較例の二次電池は、マンガ原子サイトをリチウム原子で置換していない組成式 LiMn_2O_4 で表されるスピネル構造リチウムマンガ

複合酸化物を、正極活物質とした二次電池である。 LiMn_2O_4 は、固相反応法により合成したものを使用した。正極活物質となるこのリチウムマンガ複合酸化物

を除いて、正極および負極の作製および電池の構成については、実施例 1 と同じものとなっている。正負極容量比が適正範囲である 0.8 以上 1.0 未満となるように構成した二次電池を比較例 2-1 の二次電池とし、正負極容量比が 1.0 以上となるように構成した二次電池を比較例 2-2 の二次電池とした。

*

*【0050】各二次電池対して、実施例 1 の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を下記表 3 に示す。

【0051】

【表 3】

負極結着剤：P V D F

	正極活物質	負極結着剤割合 (wt %)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
比較例 2-1	LiMn ₂ O ₄	5	0.95	94.8	53.8
		6	0.87	90.9	54.2
比較例 2-2	LiMn ₂ O ₄	5	1.31	103	50.3
		6	1.39	102	51.2

【0052】〈実施例 2〉本実施例は、負極結着剤として、上記実施例 1 の二次電池で使用したポリフッ化ビニリデン (P V D F) の代わりに、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダを用い、活物質および結着剤を分散させる溶剤として水を用いた二次電池についての実施例である。使用した複合バインダは、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMCNa) を、合成ゴム系ラテックス型接着剤としてカルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス (SBR) を用いた。CMCNa および SBR の負極合材中の配合量を変更させて、種々の二次電池を作製した。なお、いずれの二次電池も、正負極容量比が適正範囲である 0.8 以上 1.0 未満となるように構成した

本実施例の負極は、以下のように作製した。活物質として、実施例 1 の場合と同じ、黒鉛化メソフェーズ小球体 (MCMB) を用い、まず、この MCMB を、CMCNa と SBR (JSR 製) との混合水溶液中に分散させて、ペースト状の負極合材を得た。負極合材は、CMCNa および SBR の固形分 (溶剤である水を除く意味) の量をそれぞれ 0.3 wt % ~ 5 wt %、0.5 wt %

~ 4 wt % の範囲 (MCMB、CMCNa、SBR の固形分の合計を 100 wt % とした場合：以下同様) で変更させて、10 種類のもの調製した。

【0053】次いで、それぞれの負極合材を、塗工機を用いて、厚さ 10 μm の銅箔集電体の両面に塗布、乾燥後、プレスして、シート状の 10 種類の負極を作製した。シート状の負極の大きさは、幅 56 mm、長さ 520 mm とし、負極合材層の厚さは、実施例 1 の場合と同様、予備的に行っておいた飽和容量測定に基づき、53 μm ~ 70 μm の間の所定厚とした。なお、正極は、活物質として Li_{1.13}Mn_{1.87}O₄ を用いて、実施例 1 の場合と同様に作製した。また本実施例の二次電池は、正負極容量比がいずれも適正範囲である 0.8 以上 1.0 未満にあり、正極、負極を除く他の構成は実施例 1 の二次電池と同様の構成とした。

【0054】各二次電池対して、実施例 1 の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を下記表 4 に示す。

【0055】

【表 4】

正極活物質: $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

	負極結着剤割合 (wt%)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	SBR			
実施例 2	0.3	0.5	0.97	87.3	79.8
	0.3	1.5	0.85	82.3	91.3
	0.5	0.5	0.95	88.3	85.6
	0.5	1.5	0.82	79.4	93.2
	1	1	0.91	82.3	90.8
	1	2	0.95	86.8	88.5
	1	4	0.87	79.8	92.0
	2	4	0.90	82.1	90.3
	4	4	0.88	78.5	92.8
	5	4	0.85	73.8	91.6

【0056】〈比較例3〉本比較例の二次電池は、実施例2の二次電池に対して、正極合材層の層厚と負極合材層の層厚との関係を変更させることにより、正負極容量比を、上記適性範囲外の1.0以上とした二次電池である。合材層の層厚の関係を除いて、電池の構成は実施例2と同じ構成とした。なお、結着剤となる複合バインダのCMCNaおよびSBRの負極合材中の配合量を変更*

*させて、8種類の二次電池を作製した。

【0057】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を下記表5に示す。

【0058】

【表5】

正極活物質: $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

	負極結着剤割合 (wt%)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	SBR			
比較例 3	0.3	1.5	1.29	92.1	75.0
	0.5	0.5	1.44	93.7	76.2
	0.5	1.5	1.29	90.5	75.3
	1	1	1.32	91.5	78.6
	1	2	1.45	92.4	82.4
	1	4	1.24	91.1	80.3
	2	4	1.23	90.9	84.3
	4	4	1.12	90.0	84.0

【0059】〈比較例4〉本比較例の二次電池は、実施例2の二次電池に対して、正極合材層の層厚と負極合材層の層厚との関係を変更させることにより、正負極容量

比を、上記適性範囲外の0.8未満とした二次電池である。合材層の層厚の関係を除いて、電池の構成は実施例2と同じ構成とした。なお、結着剤となる複合バインダ

のCMCNaおよびSBRの負極合材中の配合量を変更させて、3種類の二次電池を作製した。

【0060】各二次電池対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、初期放電容量およ

*び容量維持率を求めた。各二次電池の正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を下記表6に示す。

【0061】

【表6】

正極活物質： $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

	負極結着剤割合 (wt%)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	SBR			
比較例4	0.3	1.5	0.73	78.7	36.1
	0.5	1.5	0.63	76.5	17.7
	1	2	0.70	75.3	33.8

【0062】〈実施例、比較例の二次電池のサイクル特性等の評価〉まず最初に、正負極容量比の容量維持率に対する影響について評価する。表1と表2とを見比べる。同じ正極活物質 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用いた二次電池であって、正負極容量比が適正範囲の0.8以上1.0未満となる実施例1-1の二次電池と、正負極容量比が1.0以上の比較例1-1の二次電池および0.8未満の比較例1-2の二次電池とを比較すると、実施例1-1の二次電池が、比較例1-1、1-2の二次電池よりも容量維持率が高いことが判る。同様に、実施例1-2と比較例1-3、実施例1-3と比較例1-4と比較した場合も、正負極容量比が適正範囲内にある実施例1-2、1-3の二次電池の方が高い容量維持率を示している。

【0063】また、負極結着剤を複合バインダに代えた、二次電池でも同じことがいえる。表4、表5、表6を見比べる。正負極容量比が適正範囲内にある表4に示す実施例2の二次電池は、正負極容量比が1.0以上の表5に示す比較例3および正負極容量比が0.8未満の比較例4のそれぞれの二次電池より、容量維持率が高いことが判る。このことから、正負極容量比が0.8以上1.0未満となるように構成することが、非水電解液二次電池のサイクル特性を良好にするものであることが確認できる。

【0064】次に、正極活物質であるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物において、マンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換することが容量維持率に与える影響について評価する。表1と表3とを見比べる。マンガン原子サイト一部をリチウム原子で置換した組成式 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物を用いた実施例1-1、1-2、1-3のいずれの二次電池も、マンガン原子サイトを置換していない LiMn_2O_4 を用いた比較例2-1の二次電池よりも、充放電容量比がともに適正範囲にあるにもかかわらず、容量維持

率が高いことが判る。このことから、マンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換したリチウム複合酸化物を正極活物質に用いることが、サイクル特性の良好な二次電池を構成するのに効果的であることが確認できる。

【0065】以上の2点から、組成式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、正負極容量比を0.8以上1.0未満となるように構成した本発明の非水電解液二次電池は、サイクル特性の非常に良好な二次電池となることが確認できる。次に、正極活物質となる組成式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物において、マンガン原子サイトのリチウム原子による置換割合（組成式のxの値）が電池の容量維持率に与える影響について評価する。表1に示す、xの値の異なる3種のリチウムマンガン複合酸化物をそれぞれ正極活物質に用いた実施例1-1、1-2、1-3の二次電池を比較すると、xの値が大きくなるにつれて、つまりリチウム原子での置換割合が大きくなるにつれて、電池の容量維持率が高くなることがわかる。ところが、これとは逆に電池の初期放電容量が小さくなることも判る。したがって、サイクル特性と放電容量のバランスのとれた実用的な二次電池とするためには、置換割合を適正な値とすることが望ましいことが確認できる。この試験によれば、組成式におけるxの値は、0.1以上0.15以下とするのが望ましいことが確認できる。

【0066】最後に、負極結着剤の種類が電池の容量維持率に与える影響について評価する。表1と表4とを見比べる。同じ正極活物質 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用い、ともに正負極容量比が適性範囲にある実施例1-1の二次電池と実施例2の二次電池とを比較すると、負極結着剤にCMCNaとSBRとの複合バインダを用いた実施例2の二次電池が、PVDFを用いた実施例1-1の二次電池よりも、容量維持率が高い値を示しているのが判る。このことから、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダを負極結着剤に用いること

が、非水電解液二次電池のサイクル特性の向上に効果を示すことが確認できる。

【0067】

【発明の効果】本発明は、リチウムの吸蔵・放出を利用した非水電解液二次電池を、マンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換したスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、正負極容量比を0.8以上1.0未満となるように構成するものである。このような構成とすることにより、本発明の非水電解液二次電池は、安価であり、かつ、サイクル特性、特に高温使

10

用時におけるサイクル特性の良好な非水電解液二次電池となる。

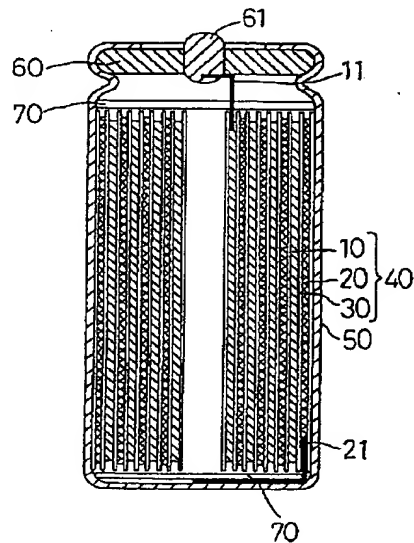
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例および比較例の非水電解液二次電池の構成を示す。

【符号の説明】

10：正極 20：負極 30：セパレータ
40：電極体 50：電池缶 60：蓋
70：絶縁体

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 鈴木 伸明
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 伊藤 明生
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 松本 恵明
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
Fターム(参考) 5H003 AA04 BB02 BB05 BB12 BC06
BD03 BD04
5H014 AA02 EE01 EE08 EE10 HH01
5H029 AJ05 AK03 AL06 AM01 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02
BJ14 DJ08 DJ17 EJ11 EJ12
HJ01 HJ02 HJ07